

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60359

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 17/00	P U J		C 0 9 D 17/00	P U J
C 0 9 B 67/46			C 0 9 B 67/46	Z
C 0 9 D 125/08	P F B		C 0 9 D 125/08	P F B
133/00	P F W		133/00	P F W

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-213854

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月13日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 富盛 和宜

千葉県佐原市玉造50-2

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 水系顔料スラリー

(57) 【要約】

【課題】 界面活性剤あるいは樹脂酸のナトリウム塩又はカリウム塩等の添加剤を多量に使用することなく、高顔料濃度で、流動性に優れ、水性インキに用いた場合に優れた濃度、光沢を呈する水可溶性アルコールが混合されていても良い水系顔料スラリーを提供すること。

【解決手段】 有機顔料とスチレン-アクリル酸共重合体又はスチレン-マレイン酸共重合体とを均一に混合した水系顔料スラリー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機顔料と水可溶性樹脂とを均一に混合した水系顔料スラリーにおいて、水可溶性樹脂がスチレン-アクリル酸共重合体又はスチレン-マレイン酸共重合体であることを特徴とする水系スラリー。

【請求項2】 顔料スラリー中の有機顔料の含有量が30～80重量%の範囲にあり、且つ、顔料スラリー中の水溶性重合樹脂の含有量が0.5～10重量%の範囲にある請求項1記載の水系顔料スラリー。

【請求項3】 顔料スラリー中の有機顔料の含有量が40～70重量%の範囲にあり、且つ、顔料スラリー中の水溶性重合樹脂の含有量が1～8重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1又は2記載の水系顔料スラリー。

【請求項4】 水可溶性樹脂の重量平均分子量(Mw)が1000～25000の範囲にあり、且つ酸価が60～350mg KOH/gの範囲にある請求項1、2又は3記載の水系顔料スラリー。

【請求項5】 水可溶性樹脂の重量平均分子量(Mw)が1300～20000の範囲にあり、且つ酸価が90～280mg KOH/gの範囲にある請求項1、2、3又は4記載の水系顔料スラリー。

【請求項6】 水可溶性アルコールを含有する請求項1、2、3、4又は5記載の水系顔料スラリー。

【請求項7】 有機顔料が、銅フタロシアニンブルー顔料、ハロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料及びジオキサジン系顔料から成る群から選ばれる有機顔料である請求項1、2、3、4、5又は6記載の水系顔料スラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水系顔料スラリーに関し、更に詳しくは、高顔料濃度で優れた流動性を示す水可溶性アルコールが混合されていても良い水系顔料スラリーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】水可溶性アルコールが混合されていても良い水系顔料スラリーは、顔料分が20重量%であっても、粘度が100パスカル・秒以上で、形態がペースト状となり、流動性が得られない。顔料分が30重量%以上となると、固形状で、ウェット顔料である。従来、水可溶性アルコールが混合されていても良い水系顔料スラリーにおいて、顔料濃度が20重量%以上で流動性を得るためには、界面活性剤あるいは樹脂酸のナトリウム塩又はカリウム塩等の添加剤を多量に使用する必要があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、界面活性剤あるいは樹脂酸のナトリウム塩又はカリウム塩を添加した顔料スラリーを水性インキに用いた場合、濃度低

下及び光沢低下が著しく、未だに、濃度が高く、光沢に優れた水性インキが得られていない。

【0004】本発明が解決しようとする課題は、界面活性剤あるいは樹脂酸のナトリウム塩又はカリウム塩等の添加剤を多量に使用することなく、高顔料濃度で、流動性に優れ、水性インキに用いた場合に優れた濃度、光沢を呈する水可溶性アルコールが混合されていても良い水系顔料スラリーを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意研究を重ねた結果、界面活性剤又は、樹脂酸のナトリウム又はカリウム塩等の代わりに、水可溶性のスチレン-アクリル酸共重合体又は水可溶性のスチレン-マレイン酸共重合体を添加した水可溶性アルコールが混合されていても良い水系顔料スラリーによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は上記課題を解決するために、有機顔料と水可溶性樹脂とを均一に混合した水系顔料スラリーにおいて、水可溶性樹脂がスチレン-アクリル酸共重合体又はスチレン-マレイン酸共重合体であることを特徴とする水系スラリーを提供する。

【0007】本発明で使用する水可溶性スチレン-アクリル酸共重合体又は水可溶性スチレン-マレイン酸共重合体は、重量平均分子量(Mw)、酸価に限定されず、いずれもが使用できるが、これらの中でも、重量平均分子量(Mw)が1000～25000の範囲にあり、かつ、酸価が60～350mg KOH/gの範囲にあるものが好ましく、重量平均分子量(Mw)が1300～20000の範囲にあり、かつ、酸価が90～280mg KOH/gの範囲にあるものが特に好ましい。

【0008】そのような水可溶性スチレン-アクリル酸共重合体樹脂の市販品としては、例えば、ジョンソンポリマー社製の「ジョンクリル61J」(Mw10000、酸価195mg KOH/g)、「ジョンクリル555」(Mw5000、酸価200mg KOH/g)、「ジョンクリル586」(Mw3100、酸価105mg KOH/g)等が挙げられ、また、そのような水可溶性スチレン-マレイン酸共重合体の市販品としては、例えば、星光化学工業(株)製の「ハイロース-X D-3016」(Mw13000～15000、酸価180～200mg KOH/g)、「ハイロース-X X-205L」(Mw5000～9000、酸価195～215mg KOH/g)等が挙げられる。

【0009】本発明の水系顔料スラリーにおける水可溶性スチレン-アクリル酸共重合体又は水可溶性スチレン-マレイン酸共重合体の含有量は、特に限定はされないが、0.5～10重量%の範囲が好ましく、1～8重量%の範囲が特に好ましい。水系顔料スラリー中の水可溶性スチレン-アクリル酸共重合体又は水可溶性スチレン-マレイン酸共重合体の含有量が、0.5重量%よりも

少ない場合には、粘度低下の効果が小さく、逆に10重量%よりも多い場合には、粘度低下効果が大きい、水性インキとした場合に、インキ中に異質の樹脂の混入量が多くなる傾向にあるので好ましくない。

【0010】本発明で使用する有機顔料は、有機顔料の種類に限定されず、従来公知の有機顔料、例えば、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、ジオキサジン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン・ペリノン系顔料、キナクリドン系顔料等いずれの有機顔料でも使用できるが、これらの中でも、フタロシアニンブルー顔料、フタロシアニングリーン顔料及びジオキサジン系顔料が好ましい。

【0011】有機顔料と水可溶性スチレン-アクリル酸共重合体又は水可溶性スチレン-マレイン酸共重合体とを混合して、本発明の有機顔料スラリーとする方法はいかなる方法でも良く、例えば、①ウェット顔料に、水と、スチレン-アクリル酸共重合体あるいはスチレン-マレイン酸共重合体の水溶液又は水と水可溶性アルコール混合溶液とを添加し、解膠した後、ドライ顔料を添加することによって目的の高顔料分スラリーを得る方法；②ウェット顔料に、水と、スチレン-アクリル酸共重合体あるいはスチレン-マレイン酸共重合体の水溶液又は水と水可溶性アルコール混合溶液とを添加し、解膠した後、一部の水を蒸留によって留去することによって目的の高顔料分スラリーを得る方法；③ドライ顔料に、水と、スチレン-アクリル酸共重合体あるいはスチレン-マレイン酸共重合体の水溶液又は水と水可溶性アルコール混合溶液とを添加して目的の高顔料分スラリーを得る方法；④有機顔料生成反応液に、スチレン-アクリル酸共重合体あるいはスチレン-マレイン酸共重合体の水溶液又は水と水可溶性アルコール混合溶液を添加してからドライ顔料を添加することによって、目的の高顔料分スラリーを得る方法；⑤有機顔料生成反応液に、スチレン-アクリル酸共重合体あるいはスチレン-マレイン酸共重合体の水溶液又は水と水可溶性アルコール混合溶液を添加した後、一部の水を蒸留によって留去することによって目的の高顔料分スラリーを得る方法、等が挙げられるが、これらの例に限定されるものではない。通常、上記①又は②の方法で充分である。

【0012】本発明の水系顔料スラリーは、水性インキ用ビヒクルと混練されて水性フレキソ・水性グラビアインキに使用することができる。

【0013】水性フレキソ・水性グラビアインキ用ビヒクルとしては、例えば、シェラック、ロジン変成樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-アクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩酢ビ共重合樹脂等が挙げられる。

【0014】本発明の水系顔料スラリーを配合した水性フレキソ・水性グラビアインキの組成は、重量比で、有機顔料：15～20部、体質顔料：0～10部、樹脂：

15～30部、助剤：5～10部、水（溶剤を含む）：35～55部の範囲が好ましい。

【0015】本発明の水系顔料スラリーを配合した水性フレキソ・水性グラビアインキ用ビヒクルは、必要に応じて、水、消泡剤、水可溶性アルコール類、アンモニア水またはアミン類等の塩基性物質等の公知の添加剤及び、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、セッコウ、アルミナ白、クレー、シリカ、シリカ白、タルク、ケイ酸カルシウム、沈降性炭酸マグネシウム等の体質顔料を適宜配合して水性フレキソ・水性グラビアインキ組成物となる。

【0016】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明する。なお、以下の実施例及び比較例において、「部」は『重量部』を表わす。

【0017】＜実施例1＞家庭用ミキサーに、β型銅フタロシアニンブルー顔料のウェットケーキ（大日本インキ化学工業（株）製の「ファストゲン・ブルー（Fastogen Blue）TGR Wet」）108.7部（乾燥重量で、顔料40.0部に相当）及びスチレン-アクリル酸共重合体溶液（ジョンソンポリマー社製の「ジョンクリル61J」；共重合体のMw10000、酸価195mgKOH/g）6.8部（乾燥重量で、共重合体2.1部に相当）を加えた後、5分間解膠することによってβ型銅フタロシアニンブルー顔料スラリーを得た。この顔料スラリーの中に、β型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末（大日本インキ化学工業（株）製の「ファストゲン・ブルー（Fastogen Blue）TGR」）30.0部を加えた後、更に3分間攪拌して、145.5部の顔料スラリーを得た。

【0018】＜顔料スラリーの流動性の評価＞ブルックフィールド粘度計（No.3ローター又はNo.4ローター）を用いて、20℃、60回転/分の条件で顔料スラリーの粘度を測定し、その結果を下記表1に示した。

【0019】＜水性フレキソインキの調製＞このようにして得た顔料スラリーを用いて、以下に記載した方法により水性フレキソインキを製造した。

【0020】顔料の乾燥重量で20.0部に相当するスラリーに、水性フレキソインキ用ワニス（ジョンソンポリマー社製の「ジョンクリル61J」）23.0部、消泡剤（ダウ・コーニング社製の「FSアンチフォーム13B」）2.0部を加え、更に水を加えて総量を87.0部とし、ボールミリングした後、水性フレキソインキ用ワニス（ジョンソンポリマー製の「ジョンクリル74J」）29.0部、水4.0部を追加し、均一に混練して水性フレキソ用インキ120.0部を得た。

【0021】＜水性フレキソインキの評価＞このようにして得た水性フレキソインキについて、以下の方法により、濃度、光沢、流動性の評価を行ない、その結果を下記表1に示した。

【0022】＜濃度の評価方法＞水性フレキシ用インキを0.15mmバーコーターを用いてコート紙に塗布した。この塗布膜を目視判定することによって、濃度の高い方から◎、○、△、×、××の5段階に評価した。

【0023】＜光沢の評価方法＞水性フレキシ用インキを0.15mmバーコーターを用いてコート紙に塗布した。この塗布膜を目視判定することによって、光沢の高い方から◎、○、△、×、××の5段階に評価した。

【0024】＜流動性の評価方法＞ブルックフィールド粘度計（No.3ローター又はNo.4ローター）を用いて、20℃、60回転／分の条件で水性フレキシ用インキの粘度を測定した。

【0025】＜比較例1＞家庭用ミキサーに、実施例1で使用したβ型銅フタロシアニンブルー顔料のウェットケーキ108.7部（乾燥重量で、顔料40.0部に相当）及び水291.3部を加えた後、5分間解膠することによってβ型銅フタロシアニンブルー顔料スラリー400部を得た。

【0026】このようにして得た顔料スラリーの流動性を、実施例1と同様にして、測定し、その結果を下記表1に示した。

【0027】比較例1で得た顔料スラリーは、顔料スラリーの顔料濃度が低く、水性フレキシインキが製造できないため、実施例1における水性フレキシインキの調製において、比較例1で得た顔料スラリーに代えて、実施例1で使用したβ型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末を使用した以外は、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢、流動性の評価を行い、その結果を下記表1に示した。

【0028】＜比較例2＞家庭用ミキサーに、実施例1で使用したβ型銅フタロシアニンブルー顔料のウェットケーキ217.4部（乾燥重量で、顔料80.0部に相当）及び水182.6部を加えた後、5分間解膠することによってβ型銅フタロシアニンブルー顔料スラリー400部を得た。

【0029】このようにして得た顔料スラリーの流動性を、実施例1と同様にして、測定し、その結果を下記表1に示した。

【0030】比較例2で得た顔料スラリーは、顔料スラリーの顔料濃度が低く、水性フレキシインキが製造できないため、実施例1における水性フレキシインキの調製において、比較例2で得た顔料スラリーに代えて、実施例1で使用したβ型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末を使用した以外は、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢、流動性の評価を行い、その結果を下記表1に示した。

【0031】＜実施例2＞実施例1において、スチレン

－アクリル酸共重合体溶液の使用量を6.8部（乾燥重量で、共重合体2.1部に相当）から11.6部（乾燥重量で、共重合体3.5部に相当）に増量し、顔料スラリーの中に添加したβ型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末（大日本インキ化学工業(株)製の「ファストゲン・ブルー（Fastogen Blue）TGR」）の使用量を30.0部から31.0部に増量した以外は、実施例1と同様にして、顔料スラリー151.3部を得た。

【0032】このようにして得た顔料スラリーの流動性を、実施例1と同様にして、測定し、その結果を下記表1に示した。

【0033】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表1に示した。

【0034】＜実施例3＞実施例1において、スチレン－アクリル酸共重合体溶液の使用量を6.8部（乾燥重量で、共重合体2.1部に相当）から18.0部（乾燥重量で、共重合体5.5部に相当）に増量し、顔料スラリーの中に添加したβ型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末（大日本インキ化学工業(株)製の「ファストゲン・ブルー（Fastogen Blue）TGR」）の使用量を30.0部から33.0部に増量した以外は、実施例1と同様にして、顔料スラリー159.7部を得た。

【0035】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表1に示した。

【0036】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表1に示した。

【0037】＜実施例4＞実施例1において、スチレン－アクリル酸共重合体溶液の使用量を6.8部（乾燥重量で、共重合体2.1部に相当）から24.6部（乾燥重量で、共重合体7.5部に相当）に増量し、顔料スラリーの中に添加したβ型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末（大日本インキ化学工業(株)製の「ファストゲン・ブルー（Fastogen Blue）TGR」）の使用量を30.0部から35.0部に増量した以外は、実施例1と同様にして、顔料スラリー168.3部を得た。

【0038】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表1に示した。

【0039】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表1に示した。

【0040】

【表1】

	顔 料 ス ラ リ ー			水性フレキシ用インキ		
	顔 料 濃 度 (%)	樹 脂 濃 度 (%)	粘 度 (パスカ 秒)	濃 度	光 沢	粘 度 (ミリバ スカ 秒)
実施例1	48.1	1.4	75.1	◎～○	◎～○	189
実施例2	46.9	2.3	9.6	◎～○	◎～○	201
実施例3	45.7	3.4	4.2	◎～○	◎～○	209
実施例4	44.6	4.5	2.8	◎～○	◎～○	270
比較例1	10.0	---	11.5	×～××	×～××	155
比較例2	20.0	---	>100	×～××	×～××	155

【0041】＜実施例5＞実施例1において、 β 型銅フタロシアニンブルー顔料のウェットケーキの使用量を108.7部（乾燥重量で、顔料40.0部に相当）から142.0部（乾燥重量で、顔料63.5部に相当）に増量し、スチレンーアクリル酸共重合体溶液に代えて、スチレンーマレイン酸共重合体溶液（星光化学(株)製の「ハロスーX X-205L」；共重合体のMw5000～9000、酸価195～215mg KOH/g）20.3部（乾燥重量で、共重合体5.1部に相当）を使用し、顔料スラリーの中に添加した β 型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末の使用量を30.0部から38.0部に増量した以外は、実施例1と同様にして、顔料スラリー200.3部を得た。

【0042】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表2に示した。

【0043】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表2に示した。

【0044】＜実施例6＞実施例1において、 β 型銅フタロシアニンブルー顔料のウェットケーキの使用量を108.7部（乾燥重量で、顔料40.0部に相当）から142.0部（乾燥重量で、顔料63.5部に相当）に増量し、スチレンーアクリル酸共重合体溶液に代えて、実施例5で使用したスチレンーマレイン酸共重合体溶液34.0部（乾燥重量で、共重合体8.5部に相当）を使用し、顔料スラリーの中に添加した β 型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末の使用量を30.0部から50.

0部に増量した以外は、実施例1と同様にして、顔料スラリー226.0部を得た。

【0045】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表2に示した。

【0046】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表2に示した。

【0047】＜実施例7＞実施例1において、 β 型銅フタロシアニンブルー顔料のウェットケーキの使用量を108.7部（乾燥重量で、顔料40.0部に相当）から142.0部（乾燥重量で、顔料63.5部に相当）に増量し、スチレンーアクリル酸共重合体溶液に代えて、実施例5で使用したスチレンーマレイン酸共重合体溶液53.5部（乾燥重量で、共重合体13.4部に相当）を使用し、顔料スラリーの中に添加した β 型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末の使用量を30.0部から70.0部に増量した以外は、実施例1と同様にして、顔料スラリー265.5部を得た。

【0048】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表2に示した。

【0049】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表2に示した。

【0050】

【表2】

	顔 料 ス ラ リ ー			水性フレキシ用インキ		
	顔 料 濃 度 (%)	樹 脂 濃 度 (%)	粘 度 (パスカ 秒)	濃 度	光 沢	粘 度 (ミリバ 秒)
実施例5	50.7	2.5	76.2	◎~○	◎~○	181
実施例6	50.2	3.8	64.9	○	○	294
実施例7	50.3	5.1	97.8	○	○	488

【0051】＜実施例8＞実施例1において、 β 型銅フタロシアニンブルー顔料のウェットケーキの使用量を108.7部（乾燥重量で、顔料40.0部に相当）から150.0部（乾燥重量で、顔料67.1部に相当）に増量し、スチレン-アクリル酸共重合体溶液（ジョンソンポリマー社製の「ジョンクリル61J」）に代えて、スチレン-アクリル酸共重合体溶液（ジョンソンポリマー（株）製の「ジョンクリル555」（共重合体のMw5000，酸価200mg KOH/g）を下記の方法で調製した30.5%水溶液）16.7部（乾燥重量で、共重合体5.1部に相当）を使用し、顔料スラリーの中に添加した β 型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末の使用量を30.0部から34.0部に増量した以外は、実施例1と同様にして、顔料スラリー200.7部を得た。

【0052】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表3に示した。

【0053】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表3に示した。

【0054】＜「ジョンクリル555」の30.5%水溶液の作成法＞「ジョンクリル555」30.5部、28%アンモニア水7.2部、イソプロピルアルコール3.0部及び水59.3部を250mlポリ瓶に入れ、ペイントコンディショナーを用いて4時間攪拌して調製した。

【0055】＜実施例9＞実施例1において、 β 型銅フタロシアニンブルー顔料のウェットケーキの使用量を108.7部（乾燥重量で、顔料40.0部に相当）から150.0部（乾燥重量で、顔料67.1部に相当）に増量し、スチレン-アクリル酸共重合体溶液（ジョンソンポリマー社製の「ジョンクリル61J」）に代えて、スチレン-アクリル酸共重合体溶液（ジョンソンポリマー（株）製の「ジョンクリル586」（共重合体のMw3100，酸価105mg KOH/g）を下記の方法で調製した20.0%水溶液）27.5部（乾燥重量で、共重合体5.5部に相当）を使用し、顔料スラリーの中に添加した β 型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末の使用

量を30.0部から43.0部に増量した以外は、実施例1と同様にして、顔料スラリー220.5部を得た。

【0056】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表3に示した。

【0057】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表3に示した。

【0058】＜「ジョンクリル586」の20.0%水溶液の作成法＞「ジョンクリル586」30.5部、28%アンモニア水7.2部、イソプロピルアルコール23部及び水91.8部を250mlポリ瓶に入れ、ペイントコンディショナーを用いて2時間攪拌して調製した。

【0059】＜実施例10＞実施例1において、 β 型銅フタロシアニンブルー顔料のウェットケーキの使用量を108.7部（乾燥重量で、顔料40.0部に相当）から156.0部（乾燥重量で、顔料69.7部に相当）に増量し、スチレン-アクリル酸共重合体溶液（ジョンソンポリマー社製の「ジョンクリル61J」）に代えて、スチレン-マレイン酸共重合体溶液（星光化学（株）製の「ハイロース-X D-3016」；共重合体のMw13000~15000，酸価180~200mg KOH/g）12.4部（乾燥重量で、共重合体5.1部に相当）を使用し、顔料スラリーの中に添加した β 型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末の使用量を30.0部から32.0部に増量した以外は、実施例1と同様にして、顔料スラリー200.4部を得た。

【0060】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表3に示した。

【0061】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表3に示した。

【0062】

【表3】

	顔 料 ス ラ リ ー			水性フレキシソ用インキ		
	顔 料 濃 度 (%)	樹 脂 濃 度 (%)	粘 度 (パ・秒)	濃 度	光 沢	粘 度 (ミリパ・秒)
実施例8	50.3	2.5	1.7	◎～○	◎～○	229
実施例9	49.9	2.5	28.4	◎	◎	705
実施例10	50.8	2.5	57.7	◎～○	◎～○	252

【0063】＜実施例11＞実施例1において、 β 型銅フタロシアニンブルー顔料のウェットケーキに代えて、ポリハロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料のウェットケーキ（大日本インキ化学工業（株）製の「ファストゲン・グリーン（Fastogen Green）S Wet」）166.0部（乾燥重量で、顔料80.0部に相当）を使用し、スチレン-アクリル酸共重合体溶液の使用量を6.8部（乾燥重量で、共重合体2.1部に相当）から14.8部（乾燥重量で、共重合体4.5部に相当）に増量し、顔料スラリーの中に添加した β 型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末に代えて、ポリハロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料の粉末（大日本インキ化学工業（株）製の「ファストゲン・グリーン（Fastogen Green）S」）10.0部を使用した以外は、実施例1と同様にして、顔料スラリー190.8部を得た。

【0064】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表4に示した。

【0065】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシソ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表4に示した。

【0066】＜比較例3＞家庭用ミキサーに、実施例11で使用したポリハロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料のウェットケーキ83.0部（乾燥量で、顔料40.0部に相当）及び水317.0部を加えた後、5分間解膠することによって顔料スラリー400部を得た。

【0067】このようにして得た顔料スラリーの流動性を、実施例1と同様にして、測定し、その結果を下記表4に示した。

【0068】比較例3で得た顔料スラリーは、顔料スラリーの顔料濃度が低く、水性フレキシソインキが製造できないため、実施例1における水性フレキシソインキの調製において、比較例3で得た顔料スラリーに代えて、実施例11で使用したポリハロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料の粉末を使用した以外は、実施例1と同様にして、水性フレキシソ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢、流動性の評価を行い、その結果を下記表4に示した。

【0069】＜比較例4＞家庭用ミキサーに、実施例11で使用したポリハロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料のウェットケーキ166.0部（乾燥量で、顔料80.0部に相当）及び水234.0部を加えた後、5分間解膠することによって顔料スラリー400部を得た。

【0070】このようにして得た顔料スラリーの流動性を、実施例1と同様にして、測定し、その結果を下記表4に示した。

【0071】比較例4で得た顔料スラリーは、顔料スラリーの顔料濃度が低く、水性フレキシソインキが製造できないため、実施例1における水性フレキシソインキの調製において、比較例4で得た顔料スラリーに代えて、実施例11で使用したポリハロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料粉末を使用した以外は、実施例1と同様にして、水性フレキシソ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢、流動性の評価を行い、その結果を下記表4に示した。

【0072】＜実施例12＞実施例11において、スチレン-アクリル酸共重合体溶液の使用量を14.8部（乾燥重量で、共重合体4.5部に相当）から32.1部（乾燥重量で、共重合体9.8部に相当）に増量し、顔料スラリーの中に添加したポリハロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料の粉末の使用量を10.0部から18.0部に増量した以外は、実施例11と同様にして、顔料スラリー216.1部を得た。

【0073】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表4に示した。

【0074】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシソ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表4に示した。

【0075】＜実施例13＞実施例11において、ポリハロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料のウェットケーキの使用量を166.0部（乾燥重量で、顔料80.0部に相当）から311.2部（乾燥重量で、顔料150.0部に相当）に増量し、スチレン-アクリル酸共重合体溶液の使用量を14.8部（乾燥重量で、共重合体4.5部に相当）から105.0部（乾燥重量で、共重

合体32.0部に相当)に増量し、顔料スラリーの中に添加したポリハロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料の粉末の使用量を10.0部から169.0部に増量した以外は実施例11と同様にして、顔料スラリー585.2部を得た。

【0076】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表4に示した。

【0077】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表4に示した。

【0078】＜実施例14＞実施例11において、ポリハロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料のウェットケーキの使用量を166.0部(乾燥重量で、顔料80.0部に相当)から124.5部(乾燥重量で、顔料60.0部に相当)に減量し、スチレン-アクリル酸共重

合体溶液の使用量を14.8部(乾燥重量で、共重合体4.5部に相当)から58.0部(乾燥重量で、共重合体17.7部に相当)に増量し、顔料スラリーの中に添加したポリハロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料の粉末の使用量を10.0部から117.0部に増量した以外は、実施例11と同様にして、顔料スラリー299.5部を得た。

【0079】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表4に示した。

【0080】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表4に示した。

【0081】

【表4】

	顔 料 ス ラ リ ー			水性フレキシ用インキ		
	顔 料 濃 度 (%)	樹 脂 濃 度 (%)	粘 度 (パスカ 秒)	濃 度	光 沢	粘 度 (ミリパスカ 秒)
実施例11	47.2	2.4	5.7	◎~○	◎~○	207
実施例12	45.4	4.5	0.7	◎~○	◎~○	232
実施例13	54.5	5.5	8.3	○	○	228
実施例14	59.1	5.9	92.7	○	○	240
比較例3	10.0	---	3.8	×~××	×~××	198
比較例4	20.0	---	>100	×~××	×~××	198

【0082】＜実施例15＞実施例1において、β型銅フタロシアニンブルー顔料のウェットケーキに代えて、ジオキサジンバイオレット顔料のウェットケーキ(大日本インキ化学工業(株)製の「ファストゲン・スーパー・バイオレット(Fastogen Super Violet) RN We t)」)170.0部(乾燥重量で、顔料70.1部に相当)を使用し、スチレン-アクリル酸共重合体溶液の使用量を6.8部(乾燥重量で、共重合体2.1部に相当)から8.0部(乾燥重量で、共重合体2.4部に相当)に増量し、顔料スラリーの中に添加したβ型銅フタロシアニンブルー顔料の粉末に代えて、ジオキサジンバイオレット顔料の粉末(大日本インキ化学工業(株)製の「ファストゲン・スーパー・バイオレット(Fastogen Super Violet) RN」)11.4部を使用した以外は、実施例1と同様にして、顔料スラリー189.4部を得た。

【0083】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表5に示した。

【0084】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表5に示した。

【0085】＜比較例5＞家庭用ミキサーに、実施例15で使用したジオキサジンバイオレット顔料のウェットケーキ48.5部(乾燥重量で、顔料20.0部に相当)及び水151.5部を加えた後、5分間解膠することによって顔料スラリー200部を得た。

【0086】このようにして得た顔料スラリーの流動性を、実施例1と同様にして、測定し、その結果を下記表5に示した。

【0087】比較例5で得た顔料スラリーは、顔料スラリーの顔料濃度が低く、水性フレキシ用インキが製造できないため、実施例1における水性フレキシ用インキの調製において、比較例5で得た顔料スラリーに代えて、実施例15で使用したジオキサジンバイオレット顔料の粉末を使用した以外は、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光

沢、流動性の評価を行い、その結果を下記表5に示した。

【0088】＜比較例6＞家庭用ミキサーに、実施例15で使用したジオキサジンバイオレット顔料のウェットケーキ97.0部（乾燥重量で、顔料40.0部に相当）及び水103.0部を加えた後、5分間解膠することによって顔料スラリー200部を得た。

【0089】このようにして得た顔料スラリーの流動性を、実施例1と同様にして、測定し、その結果を下記表5に示した。

【0090】比較例6で得た顔料スラリーは、顔料スラリーの顔料濃度が低く、水性フレキシインキが製造できないため、実施例1における水性フレキシインキの調製において、比較例6で得た顔料スラリーに代えて、実施例15で使用したジオキサジンバイオレット顔料の粉末を使用した以外は、実施例1と同様にして、水性フレキシインキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢、流動性の評価を行い、その結果を下記表5に示した。

【0091】＜実施例16＞実施例15において、ジオキサジンバイオレット顔料のウェットケーキの使用量を170.0部（乾燥重量で、顔料70.1部に相当）から160.0部（乾燥重量で、顔料66.0部に相当）に減量し、スチレン-アクリル酸共重合体溶液の使用量を8.0部（乾燥重量で、共重合体2.4部に相当）から13.5部（乾燥重量で、共重合体4.1部に相当）に増量し、顔料スラリーの中に添加したジオキサジンバイオレット顔料の粉末の使用量を11.4部から14.8部に増量した以外は、実施例15と同様にして、顔料スラリー188.3部を得た。

【0092】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表5に示した。

【0093】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシインキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表5に示した。

【0094】＜実施例17＞実施例15において、ジオ

キサジンバイオレット顔料のウェットケーキの使用量を170.0部（乾燥重量で、顔料70.1部に相当）から145.0部（乾燥重量で、顔料59.8部に相当）に減量し、スチレン-アクリル酸共重合体溶液の使用量を8.0部（乾燥重量で、共重合体2.4部に相当）から19.4部（乾燥重量で、共重合体5.9部に相当）に増量し、顔料スラリーの中に添加したジオキサジンバイオレット顔料の粉末の使用量を11.4部から19.2部に増量した以外は、実施例15と同様にして、顔料スラリー183.6部を得た。

【0095】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表5に示した。

【0096】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシインキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表5に示した。

【0097】＜実施例18＞実施例15において、ジオキサジンバイオレット顔料のウェットケーキの使用量を170.0部（乾燥重量で、顔料70.1部に相当）から140.0部（乾燥重量で、57.7部に相当）に減量し、スチレン-アクリル酸共重合体溶液の使用量を8.0部（乾燥重量で、共重合体2.4部に相当）から27.4部（乾燥重量で、共重合体8.4部に相当）に増量し、顔料スラリーの中に添加したジオキサジンバイオレット顔料の粉末の使用量を11.4部から25.0部に増量した以外は、実施例15と同様にして、顔料スラリー192.4部を得た。

【0098】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様にして行い、その結果を下記表5に示した。

【0099】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシインキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表5に示した。

【0100】

【表5】

	顔 料 ス ラ リ ー			水性フレキシ用インキ		
	顔 料 濃 度 (%)	樹 脂 濃 度 (%)	粘 度 (パ・秒)	濃 度	光 沢	粘 度 (ミパ・秒)
実施例15	43.0	1.3	59.2	◎~○	◎~○	380
実施例16	42.9	2.2	42.5	◎~○	◎~○	400
実施例17	43.0	3.2	2.5	○	○	434
実施例18	43.0	4.3	1.8	○	○	735
比較例5	10.0	---	24.3	×~××	×~××	274
比較例6	20.0	---	>100	×~××	×~××	274

【0101】＜実施例19＞家庭用ミキサーに、β型銅フタロシアニンブルー顔料のウェットケーキ（大日本インキ化学工業(株)製の「ファストゲン・ブルー（Fastogen Blue）TGR Wet」）385.8部（乾燥重量で、顔料142.0部に相当）及びスチレン-アクリル酸共重合体溶液（ジョンソンポリマー社製の「ジョンクリル61J」）23.2部（乾燥重量で、共重合体7.1部に相当）を加えた後、5分間解膠することによって顔料スラリー409.0部を得た。

【0102】この顔料スラリー204.5部を、攪拌機、温度計、蒸留用冷却管を備えた500ml反応器に移し、沸点まで加熱して、水53.2部を蒸留により留去して、顔料スラリー151.3部を得た。

【0103】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様に行い、その結果を下記表6に示した。

【0104】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表6に示した。

【0105】＜実施例20＞家庭用ミキサーに、ポリハ

ロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料のウェットケーキ（大日本インキ化学工業(株)製の「ファストゲン・グリーン（FastogenGreen）S Wet」）373.4部（乾燥重量で、180.0部に相当）、スチレン-アクリル酸共重合体溶液（ジョンソンポリマー社製の「ジョンクリル61J」）29.6部（乾燥重量で9.0部に相当）を加えた後、5分間解膠することによって顔料スラリー403.0部を得た。

【0106】この顔料スラリー201.5部を、攪拌機、温度計、蒸留用冷却管を備えた500ml反応器に移し、沸点まで加熱して、水10.7部を蒸留により留去して、顔料スラリー190.8部を得た。

【0107】このようにして得た顔料スラリーの流動性の評価を実施例1と同様に行い、その結果を下記表6に示した。

【0108】このようにして得た顔料スラリーを用いて、実施例1と同様にして、水性フレキシ用インキを製造し、実施例1と同様にして、濃度、光沢流動性の評価を行い、その結果を下記表6に示した。

【0109】

【表6】

	顔 料 ス ラ リ ー			水性フレキシ用インキ		
	顔 料 濃 度 (%)	樹 脂 濃 度 (%)	粘 度 (パ・秒)	濃 度	光 沢	粘 度 (ミパ・秒)
実施例19	46.9	5.0	18.5	◎	◎	234
実施例20	47.2	5.0	11.5	◎	◎	248

【0110】

【発明の効果】本発明の顔料スラリーは、従来技術の界面活性剤或いは樹脂酸のナトリウム又はカリウム塩等の添加剤を多量に使用して顔料スラリーを得る方法と比較して、少量のスチレン-アクリル酸共重合体あるいはス

チレン-マレイン酸共重合体の水溶性アルコールを含んでいても良い水溶液を使用するため、水性インキの着色剤として使用した場合、濃度、光沢の低下が少なく、また、水性インキ作成時の発泡が少ない、という利点がある。

【 0 1 1 1 】また、本発明の顔料スラリーは、高顔料分で流動性に優れるので、水性インキの着色剤として使用する場合に、後添加樹脂の制限が少なく、汎用性が高い、という利点がある。

【 0 1 1 2 】さらに、本発明の顔料スラリーは、従来の乾燥顔料又はウェット顔料と比較して、流動性に優れているので、水性インキ製造工程において、ポンプでの仕込が可能となり、仕込作業が省力化できると共に、作業

環境の粉塵汚染がない、という利点がある。

【 0 1 1 3 】さらにまた、本発明の顔料スラリーは、従来の乾燥顔料と比較して、乾燥による顔料凝集が少なく、水性 インキ製造工程において分散性に優れており、分散工程が短縮でき、それに伴う設備投資、分散エネルギーが大幅に低減でき、設備投資、省エネルギー面で有利である、という利点がある。